

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005765

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-051218
Filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 14 July 2005 (14.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 2 月 2 5 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 0 5 1 2 1 8

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 5 - 0 5 1 2 1 8
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): コスモ石油株式会社

2 0 0 5 年 6 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P00891702
【あて先】	特許庁長官 殿
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社中央研究所内
【氏名】	立谷 尚久
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社中央研究所内
【氏名】	西川 誠司
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社中央研究所内
【氏名】	肥後 麻衣
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都港区芝浦 1 - 1 - 1 コスモ石油株式会社内
【氏名】	田中 徹
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県幸手市権現堂 1 1 3 4 - 2 コスモ石油株式会社中央研究所内
【氏名】	岡田 秀樹
【特許出願人】	
【識別番号】	000105567
【氏名又は名称】	コスモ石油株式会社
【代理人】	
【識別番号】	110000084
【氏名又は名称】	特許業務法人アルガ特許事務所
【代表者】	中嶋 俊夫
【選任した代理人】	
【識別番号】	100068700
【弁理士】	
【氏名又は名称】	有賀 三幸
【選任した代理人】	
【識別番号】	100077562
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高野 登志雄
【選任した代理人】	
【識別番号】	100096736
【弁理士】	
【氏名又は名称】	中嶋 俊夫
【電話番号】	03-3669-0904
【連絡先】	担当
【選任した代理人】	
【識別番号】	100117156
【弁理士】	
【氏名又は名称】	村田 正樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100111028

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 博人

【選任した代理人】

【識別番号】 100089048

【弁理士】

【氏名又は名称】 浅野 康隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101317

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 ひろみ

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2004- 99671

【出願日】 平成16年 3月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 164232

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0202032

【包括委任状番号】 9715834

【包括委任状番号】 9913367

【包括委任状番号】 0102432

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

5-アミノレブリン酸硝酸塩。

【請求項 2】

固体である請求項 1 記載の 5-アミノレブリン酸硝酸塩。

【請求項 3】

陽イオン交換樹脂に吸着した 5-アミノレブリン酸を溶出させ、その溶出液を硝酸と混合することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の 5-アミノレブリン酸硝酸塩の製造方法。

【請求項 4】

アンモニア水で溶出させる請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】

陽イオン交換樹脂に吸着した 5-アミノレブリン酸を溶出させ、その溶出液を硝酸により pH を 3～7 に調整することにより得られた 5-アミノレブリン酸硝酸塩の水溶液であって、該水溶液中の塩化物イオン濃度が 5-アミノレブリン酸硝酸塩濃度の 50 モル % 以下であり、5-アミノレブリン酸硝酸塩を 0.01wtppm～10wt% 含む水溶液。

【請求項 6】

請求項 1、2 又は 5 記載の 5-アミノレブリン酸硝酸塩を含有する植物活力剤組成物。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 5-アミノレブリン酸硝酸塩及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、微生物・発酵、動物・医療、植物等の分野において有用な5-アミノレブリン酸硝酸塩、その製造方法及びこれを含有する植物活力剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

5-アミノレブリン酸は、微生物・発酵分野においては、VB₁₂生産、ヘム酵素生産、微生物培養、ポルフィリン生産など、動物・医療分野においては、感染症治療、殺菌、ヘモフィラス診断、誘導体原料、除毛、リュウマチ治療、がん治療、血栓治療、癌診断、動物細胞培養、UVカット、ヘム代謝研究、育毛効果、重金属中毒ポルフィリン症診断、貧血予防、植物分野においては農薬などに有用なことが知られている。

【0003】

一方、5-アミノレブリン酸は塩酸塩としてのみ製造法が知られており、原料として馬尿酸（特許文献1参照）、コハク酸モノエステルクロリド（特許文献2参照）、フルフリルアミン（例えば、特許文献3参照）、ヒドロキシメチルフルフラール（特許文献4参照）、オキシ吉草酸メチルエステル（特許文献5参照）、無水コハク酸（特許文献6参照）を使用する方法が報告されている。

【0004】

しかしながら、5-アミノレブリン酸塩酸塩は塩酸を含んでいるため、製造過程、調剤・分封過程で気化した塩化水素による装置腐食や刺激臭を発生する。そのため、これらを防止する措置を講ずることが望ましい。

【0005】

また、5-アミノレブリン酸塩酸塩は植物の分野に利用されている（特許文献7参照）が、植物に対して一般的に使用されている殺菌剤成分の硝酸銀等と混合して使用すると、5-アミノレブリン酸塩酸塩と硝酸銀が反応して塩化銀の沈殿が発生する場合があります、噴霧器のノズルが詰まって噴霧できなくなる可能性があり、操作上、注意を要した。

また、5-アミノレブリン酸塩酸塩水溶液を果実へ直接噴霧をした場合、塩化物イオンが存在すると、果実の着色が十分ではない場合があった。

【特許文献1】 特開昭48-92328号公報

【特許文献2】 特開昭62-111954号公報

【特許文献3】 特開平2-76841号公報

【特許文献4】 特開平6-172281号公報

【特許文献5】 特開平7-188133号公報

【特許文献6】 特開平9-316041号公報

【特許文献7】 特開平4-338305号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明は、5-アミノレブリン酸の新規な塩、その製造方法及びこれを含有する植物活力剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、かかる実情に鑑み鋭意検討を行った結果、陽イオン交換樹脂に吸着した5-アミノレブリン酸を溶出させ、その溶出液を硝酸と混合することにより、上記要求が満たされる5-アミノレブリン酸硝酸塩が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

すなわち、本発明は、5-アミノレブリン酸硝酸塩を提供するものである。

本発明は更に、陽イオン交換樹脂に吸着した5-アミノレブリン酸を溶出させ、その溶出

液を硝酸と混合することを特徴とする5-アミノレブリン酸硝酸塩の製造方法を提供するものである。

本発明は更に、陽イオン交換樹脂と吸着した5-アミノレブリン酸を溶出させ、その溶出液を硝酸によりpHを3~7に調整することにより得られた、5-アミノレブリン酸硝酸塩の水溶液であって、該水溶液中の塩化物イオン濃度が5-アミノレブリン酸硝酸塩濃度の50モル%以下であり、5-アミノレブリン酸硝酸塩を0.01wtppm~10wt%含む水溶液を提供するものである。

本発明は更に、5-アミノレブリン酸硝酸塩を含有する植物活力剤組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明の5-アミノレブリン酸硝酸塩は、刺激臭がなく、そのため取り扱いやすい物質である。また、本発明の製造方法によれば、簡便かつ効率よく5-アミノレブリン酸硝酸塩を製造することができる。また、水溶液としたときの塩化物イオン濃度が低いため、植物への投与において、塩素被害が生じにくい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の5-アミノレブリン酸硝酸塩は、固体でも溶液でもよい。固体とは、結晶を示すが、水和物でもよい。溶液とは、水をはじめとする溶媒に溶解又は分散した状態を示すが、そのpHがpH調整剤等によって調整されたものでもよい。また、水をはじめとする溶媒は、2種以上の混合溶媒でもよい。pH調整剤としては、リン酸、ホウ酸、フタル酸、クエン酸、コハク酸、トリス、酢酸、乳酸、酒石酸、シュウ酸、フタル酸、マレイン酸やそれらの塩などを用いた緩衝液又はグッドの緩衝液が挙げられる。

【0011】

溶液形態の5-アミノレブリン酸硝酸塩としては、水溶液が好ましい。該水溶液中の5-アミノレブリン酸硝酸塩濃度は0.01wtppm~10wt%、さらに0.1wtppm~5wt%、特に1wtppm~1wt%が好ましい。また、この水溶液のpHは3~7、さらに3.5~7、特に4~7が好ましい。また、この水溶液中には、5-アミノレブリン酸硝酸塩以外の塩が含まれていてもよく、その場合塩化物イオン濃度は5-アミノレブリン酸硝酸塩の50モル%以下、さらに10モル%以下、特に3モル%以下が好ましい。

【0012】

本発明の5-アミノレブリン酸硝酸塩は、陽イオン交換樹脂に吸着した5-アミノレブリン酸をイオン含有水溶液で溶出させ、その溶出液を硝酸と混合することにより製造することができる。また、その混合液に貧溶媒を加えて結晶化させることにより5-アミノレブリン酸硝酸塩を固体として得ることができる。陽イオン交換樹脂に吸着させる5-アミノレブリン酸としては、特に制限されず、純度なども制限されない。すなわち、特開昭48-92328号公報、特開昭62-111954号公報、特開平2-76841号公報、特開平6-172281号公報、特開平7-188133号公報、特開平11-42083号公報等に記載の方法に準じて製造したもの、それらの精製前の化学反応溶液や発酵液、また市販品なども使用することができる。尚、好ましくは、5-アミノレブリン酸塩酸塩が用いられる。

【0013】

陽イオン交換樹脂としては、強酸性陽イオン交換樹脂又は弱酸性陽イオン交換樹脂のいずれでもよい。また、キレート樹脂も好適に使用できる。これらのうちで、強酸性陽イオン交換樹脂が好ましい。強酸性陽イオン交換樹脂の種類としては、ポリスチレン系樹脂にスルホン酸基が結合したものが好ましい。

【0014】

5-アミノレブリン酸の陽イオン交換樹脂への吸着は、適当な溶媒に溶解した5-アミノレブリン酸溶液を陽イオン交換樹脂に通液することにより実施できる。このような溶媒としては、5-アミノレブリン酸が溶解すれば特に制限されないが、水；ジメチルスルホキシド；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール

ール等のアルコール系；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系；ピリジン系などが挙げられ、水、ジメチルスルホキシド、メタノール又はエタノールが好ましく、水、メタノール又はエタノールが特に好ましい。また、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。また、精製前の化学反応溶液や発酵液を使用する場合には、反応溶媒の除去や適当な溶媒による希釈を行ってもよい。なお、上記溶媒、精製前の化学反応溶液や発酵液は、前記pH調整剤により、pH調整してもよい。

【0015】

イオン含有水溶液としては特に限定されないが、硝酸、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物又は炭酸塩、アンモニア、アミン、アミノ基を有する化合物を水に溶解したものが好ましく、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化セシウム、水酸化バリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カリウムナトリウム、炭酸水素カリウム、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンを水に溶解したものがより好ましく、アンモニアを水に溶解したものが特に好ましい。これらの水溶液は2種以上を組み合わせて使用してもよい。アンモニア水の濃度は、0.01~10Nが好ましく、0.1~3Nが特に好ましい。

【0016】

5-アミノレブリン酸の溶出液と混合される硝酸は、塩でもよく、また適当な溶媒に溶解したのも好適に使用できる。硝酸の混合量は、吸着した5-アミノレブリン酸量から想定される5-アミノレブリン酸溶出量に対して、1~5000倍モル量が好ましく、より好ましくは1~500倍モル量、特に1~50倍モル量が好ましい。なお、吸着した5-アミノレブリン酸量から想定される5-アミノレブリン酸溶出量は、陽イオン交換樹脂や溶出液の種類、溶出液の通流量によっても異なるが、通常、吸着した5-アミノレブリン酸量に対し、90~100%である。

【0017】

このような溶媒としては、水；ジメチルスルホキシド；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のアルコール系；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド系；ピリジン系などが挙げられ、水、ジメチルスルホキシド、メタノール又はエタノールが好ましく、水、メタノール又はエタノールが特に好ましい。また、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。

【0018】

貧溶媒としては、固体が析出するものであれば特に制限されないが、このような溶媒としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系などが挙げられ、酢酸メチル、酢酸エチル、 γ -ブチロラクトン、アセトン又はアセトニトリルが好ましく、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトン、アセトン又はアセトニトリルが特に好ましい。また、2種以上の溶媒を混合して用いてもよい。

【0019】

イオン含有水溶液による溶出及び溶出液と硝酸との混合の温度は、溶出液及び硝酸が固化しない状態において、-20~60℃が好ましく、-10~30℃が特に好ましい。

【0020】

本発明の5-アミノレブリン酸硝酸塩は、5-アミノレブリン酸のアミノ基がアシル基で保護されたものや、アミノ基に1,3-ジオキソ-1,3-ジヒドロ-イソインドール-2-イル型分子骨格となるような保護基が結合したもののようにより、アミノ基が加水分解可能な保護基で保護された5-アミノレブリン酸から製造してもよい。また、本発明の5-アミノレブリン酸硝酸塩は、本発明以外の製造方法、すなわち、2-フェニル-4-(β -アルコキシカルボニル-プロピオニル)-オキサゾリン-5-オンを硝酸で加水分解する方法や5-アミノレブリン酸塩

酸塩等の硝酸塩以外の塩を溶媒中で硝酸と接触させる方法によって得てもよい。反応溶媒としては前記記載のものを使用することができる。

【0021】

本発明の5-アミノレブリン酸硝酸塩水溶液は、陽イオン交換樹脂に吸着した5-アミノレブリン酸を溶出させ、その溶出液を硝酸によりpHを3~7に調整することにより得られた、5-アミノレブリン酸硝酸塩の水溶液であって、該水溶液中の塩化物イオン濃度が5-アミノレブリン酸硝酸塩濃度の50モル%以下であり、5-アミノレブリン酸硝酸塩を0.01wt ppm~10wt%含む水溶液が好ましい。

本水溶液は、上記のようにして製造することができるが、5-アミノレブリン酸硝酸塩の固体を硝酸を含んでいてもよい水に溶解させることによっても、簡便に調製可能である。

pHは3~7であれば特に限定されないが、好ましくは3.5~7、特に好ましくは、4~7である。

塩化物イオンの濃度は、5-アミノレブリン酸硝酸塩濃度の50モル%以下であれば特に限定されないが、好ましくは10モル%以下、特に好ましくは3%モル以下である。5-アミノレブリン酸硝酸塩の濃度は0.01wt ppm~10wt%であれば特に限定されないが、好ましくは0.1wt ppm~5wt%、特に好ましくは1wt ppm~1wt%である。

【0022】

また、5-アミノレブリン酸硝酸塩を例えば、植物用途に使用する場合、一般的に使用される肥料成分等を含含有してもよい。肥料成分としては、特許文献7に開示されている物質が挙げられる。

5-アミノレブリン酸硝酸塩は、植物活性化剤として有用である。植物活性化剤としての使用に際しては、公知の条件で使用すればよく、具体的には、特許文献7に開示されている方法、植物に対して使用すればよい。

【実施例】

【0023】

以下実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】

実施例1 5-アミノレブリン酸硝酸塩の製造

強酸性イオン交換樹脂(AMBERLITE IR120B Na、オルガノ(株)製)180 mLをカラムに詰めた。イオン交換樹脂は、塩酸処理してナトリウムイオン型から水素イオン型に変換してから使用した。次いで、当該カラムに、5-アミノレブリン酸塩酸塩 36.00 g(214 mmol)をイオン交換水 1800 mLに溶解したものを通液後、イオン交換水 1000 mLを通液した。次いで、1N アンモニア水をゆっくりと通液し、黄色の溶出液 594 mLを採取した。採取した溶出液を60%硝酸 33 mL(HNO_3 442 mmol)に加え、エバポレータで濃縮した。濃縮液に酢酸メチル 400 mLを加え、スタラーで激しく攪拌してから4℃で16時間静置した。析出した固体を吸引ろ過で回収し、酢酸メチル 500 mLで洗浄した。得られた固体を12時間減圧乾燥し、目的物 31.09g(160 mmol)を得た。その物性データを以下に示す。

【0025】

融点: 114℃

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O , 400 MHz) δ ppm: 2.75 (t, 2H, CH_2), 2.93 (t, 2H, CH_2), 4.17 (s, 2H, CH_2)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O , 100 MHz) δ ppm: 30 (CH_2), 37 (CH_2), 50 (CH_2), 180 (CO), 207 (COO)

元素分析値: $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3 \cdot \text{HNO}_3$ として

理論値: C 30.93%; H 5.19%; N 14.43%

実測値: C 30.1%; H 5.2%; N 14.7%

イオンクロマトグラフィーによる NO_3^- の含有率:

理論値: 31.94%

実測値: 31%

イオンクロマトグラフィー分析条件; 分離カラム: 日本ダイオネクス製 IonPac AS12A

、溶離液： Na_2CO_3 と NaHCO_3 を含有する水溶液（ Na_2CO_3 ：3.0 mmol/L、 NaHCO_3 ：0.5 mmol/L）、流速：1.5 mL/min.、試料導入量：25 μL 、カラム温度：35℃、検出器：電気伝導度検出器。

【0026】

実施例2 5-アミノレブリン酸硝酸塩の臭気測定

5人の被験者が、実施例1で製造した5-アミノレブリン酸硝酸塩の水溶液（カラムからの溶出液と硝酸の混合液）及びその固体の臭気を直接嗅ぎ、下記の基準に従って臭気を評価した。結果を表1に示す。

【0027】

評価基準

○：臭いがしない。

△：臭いはするが不快ではない。

×：非常に不快な臭いがする。

【0028】

比較例1

5-アミノレブリン酸塩酸塩の水溶液及び固体を使用する以外は実施例2と同様にして、臭気を評価した。なお、5-アミノレブリン酸塩酸塩の水溶液は、実施例1の5-アミノレブリン酸硝酸塩の水溶液の、5-アミノレブリン酸及び硝酸イオン濃度と、5-アミノレブリン酸及び塩化物イオン濃度とが、それぞれ同モル濃度となるように、5-アミノレブリン酸塩酸塩の固体と塩酸とイオン交換水により、調製した。結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

被験者		A	B	C	D	E
実施例2	水溶液	○	○	○	○	○
	固体	○	○	○	○	○
比較例1	水溶液	×	×	×	×	×
	固体	△	△	△	△	△

【0030】

実施例3

5-アミノレブリン酸硝酸塩 0.5gを水 1mLに溶解した水溶液を使用する以外は実施例2と同様にして、臭気を評価した。結果を表2に示す。

【0031】

比較例2

5-アミノレブリン酸塩酸塩 0.5gを水 1mLに溶解した水溶液を使用する以外は実施例2と同様にして、臭気を評価した。結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

被験者	A	B	C	D	E
実施例3	○	○	○	○	○
比較例2	△	○	△	△	○

【0033】

表1、2より、5-アミノレブリン酸硝酸塩の水溶液は、5-アミノレブリン酸塩酸塩の水溶液に比較して全く臭気が認められなかった。5-アミノレブリン酸塩酸塩の水溶液の製造に必要な臭気対策や腐食性ガス対策が不要であり、取り扱いがより簡便であった。また、5-アミノレブリン酸硝酸塩の固体の臭気も、5-アミノレブリン酸塩酸塩の固体と比べると全く臭気が認められず、秤量、分封等の取り扱いがより簡便であった。

【0034】

実施例4（塩化銀の沈殿発生実験）

5-アミノレブリン酸硝酸塩0.5 gと硝酸銀0.5 gをイオン交換水10 mLに溶解し、5分静置し液の様子を観察した。沈殿の発生は認められなかった。

なお、5-アミノレブリン酸塩酸塩0.5 gと硝酸銀0.5 gをイオン交換水10 mLに溶解し、5分静置し液の様子を観察した。沈殿の発生が認められた。

【0035】

実施例5（植物活力効果）

内径12 cmの磁気性ポットに畑土壌を600 g充填し、はつか大根の種子を12粒播種して5 mm覆土し、温室内で育成させた。1日1回表記の散布液による茎葉散布処理を行った。2日後の葉の様子を観察した。その結果を表3にまとめた。

【0036】

【表3】

	濃度(ppm)	○	△	×
5-アミノレブリン酸硝酸塩 を水道水に溶解したもの	1	5本	5本	2本
	10	6本	5本	1本
	100	4本	6本	2本
5-アミノレブリン酸塩酸塩 を水道水に溶解したもの	1	4本	6本	2本
	10	4本	4本	4本
	100	3本	5本	4本
硝酸ナトリウムを水道水に 溶解したもの	1	2本	6本	4本
	10	2本	4本	6本
	100	2本	5本	5本
水道水		1本	4本	7本

（判定基準）

○：葉面に異常が認められない

△：葉面に黄色に変色した領域が認められる

×：葉面に壊死領域が認められる

【0037】

表3より、5-アミノレブリン酸硝酸塩に、5-アミノレブリン酸塩酸塩と同等以上の植物の活力効果が認められた。

【0038】

実施例6（りんごの着色実験）

実施例1で得られた5-アミノレブリン酸硝酸塩をイオン交換水に溶解させ、表4の所定濃度とした。その液に展着剤（丸和バイオケミカル（株）社製「アプローチBI」）を濃度が0.1重量%となるように加えた。pHは硝酸を用いて調整した。

上記の5-アミノレブリン酸硝酸塩を5-アミノレブリン酸塩酸塩として、また硝酸を塩酸とする以外は、すべて同様にして調製した。

りんご「ふじ」の子実が着果し、未だ赤色に着色していない主枝3本に対し、調製した液を1枝当たり2L噴霧した（9月15日）。約2ヵ月後（11月6日）にりんごを収穫し、着色度を調べた。着色の測定にはミノルタ社製、色彩度計CR-200を用いた。結果を表4に示す。

【0039】

【表 4】

	区	着色(L, a, b, 値)		
		L	a	b
5-アミノレ ブリン酸硝 酸塩	100 wt ppm (pH5.0)	42.41	26.51	14.46
	200 wt ppm (pH4.9)	42.47	31.00	14.72
	200wt ppm (pH2.0)	—	—	—
5-アミノレ ブリン酸塩 酸塩	100 wt ppm (pH5.0)	42.28	25.96	14.72
	200 wt ppm (pH4.8)	42.34	30.92	14.41
	200wt ppm (pH2.0)	—	—	—
無処理	5-アミノレブリン酸(0wtppm)	42.03	25.16	14.66

—: 果実に大きな斑点が認められた。

【0040】

表4中のLab値では、Lは明るさ、aは赤、bは黄を表す。従ってaの値が高いほど赤が濃いことになる。5-アミノレブリン酸塩酸塩よりも5-アミノレブリン酸硝酸塩の方が赤の着色が濃かった。

【0041】

実施例7（プランクトンの培養）

表5（培養液の成分）に示す滅菌培養液100 mLに5-アミノレブリン酸硝酸塩が1 mM（194 ppm）となるように加え、クロレラ（*Chlorella* sp.）を接種し、好気暗条件下で30℃の往復振とう培養を行い、菌体量を測定（OD660 nm）した。

表5（培養液の成分）に示す滅菌培養液100 mLに5-アミノレブリン酸塩酸塩が1 mM（168 ppm）となるように加え、クロレラ（*Chlorella* sp.）を接種し、好気暗条件下で30℃の往復振とう培養を行い、菌体量を測定（OD660 nm）した。

表5（培養液の成分）に示す滅菌培養液100 mLにクロレラ（*Chlorella* sp.）を接種し、好気暗条件下で30℃の往復振とう培養を行い、菌体量を測定（OD660 nm）した。

【0042】

【表 5】

(培養液の成分)

	mg/L
NaNO ₃	250
CaCl ₂ ・2H ₂ O	25
MgSO ₄ ・7H ₂ O	75
K ₂ HPO ₄	75
KH ₂ PO ₄	175
NaCl	25
NaSiO ₂ ・9H ₂ O	50
EDTA	50
FeSO ₄ ・7H ₂ O	5
H ₃ BO ₄	10
ZnSO ₄ ・7H ₂ O	10
MnCl ₂ ・4H ₂ O	1.5
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ・4H ₂ O	1
CuSO ₄ ・5H ₂ O	1.5
Co(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O	0.5

【0043】

【表 6】

結果(菌体量: OD660 nm)

添加物	培養時間(日)			
	0	1	2	3
5-アミノレブリン 酸硝酸塩	1.8	6.5	12.6	15.0
5-アミノレブリン 酸塩酸塩	1.8	6.3	12.5	14.8
なし	1.8	6.2	11.9	14.0

【0044】

結果の表 6 より明らかなように、5-アミノレブリン酸硝酸塩は5-アミノレブリン酸塩酸塩と同等の効果を示した。

【0045】

上記実施例で用いた5-アミノレブリン酸硝酸塩水溶液中の塩化物イオン濃度を下記条件のイオンクロマト法で測定した結果、いずれも検出限界(0.1 ppm)以下であった。

測定条件は、A. 分離カラム(日本ダイオネクス製 IonPac AS12A)、B. ガードカラム(日本ダイオネクス製 IonPac AG12A)、C. 溶離液(Na₂CO₃:3.0mmol/L、NaHCO₃:0.5mmol/Lからなる水溶液)、D. 流量(1.5mL/min)、E. サプレッサ(ASRS(リサイクルモード、電流値50mA))、F. 試料導入量(25μL)、G. 恒温槽温度(35度)、H. 検出器(電気伝導度検出器)による。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 5-アミノレブリン酸の新規な塩、その製造方法及びこれを含有する植物活力剤組成物を提供すること。

【解決手段】 5-アミノレブリン酸硝酸塩及びその製造方法。

【選択図】 なし

出願人履歴

0 0 0 1 0 5 5 6 7

19900828

新規登録

東京都港区芝浦1丁目1番1号

コスモ石油株式会社